

© EPODOC / EPO

PN - JP11029873 A 19990202  
PD - 1999-02-02  
PR - JP19970186314 19970711  
OPD - 1997-07-11  
TI - FORMATION OF LAMINATED FILM AND FORMING DEVICE  
THEREFOR  
IN - YARA TAKUYA; YUASA MOTOKAZU  
PA - SEKISUI CHEMICAL CO LTD  
IC - C23C16/50 ; C23C16/54 ; D06M10/06 ; H01L21/203 ; H05H1/46 ;  
C08J7/00 ; H01L21/31

© WPI / DERWENT

TI - Lamination film formation on plastic, metal, paper and fibre -  
involves generating glow discharge plasma and supplying base  
material between predetermined counter electrodes containing solid  
dielectric under predetermined conditions

PR - JP19970186314 19970711

PN - JP11029873 A 19990202 DW199915 C23C16/50 010pp

PA - (SEKI ) SEKISUI CHEM IND CO LTD

IC - C08J7/00 ; C23C16/50 ; C23C16/54 ; D06M10/06 ; H01L21/203 ; H01L  
21/31 ; H05H1/46

AB - J11029873 NOVELTY - The method involves generating a glow  
discharge plasma between two or more sets of counter electrodes  
(30, 40). A solid dielectric (70) is installed at the surface of one or  
more electrodes. A process gas is supplied between the counter  
electrodes and a pressure close to the atmospheric pressure is  
maintained. The glow discharge plasma is generated at a pulse  
electric field of strength 1-100 kV/cm and a voltage rise time of 100  
microseconds or less. A base material (60) is supplied continuously  
between the counter electrodes.

- DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also  
included for the lamination film forming apparatus which consists of  
a high voltage pulse power supply and a gas feed zone (50). The  
gas feed zone contains the process gas between the counter  
electrodes such that the gas velocity is more than the travel velocity  
of the base material.

- The frequency of pulse electric field is 0.5-100 kHz. The pulse  
continuation time is set to 1-1000 microseconds. A DC voltage feed  
zone is provided which supplies a high voltage direct current. The  
turn ON time and the turn OFF time of electric field is impressed by

the high voltage pulse power supply. A pulse control part performs transformation of high voltage DC to high voltage pulse at 500 ns or less by a semiconductor device. A metallic element content gas is supplied between the counter electrodes.

- USE - For forming lamination films such as antireflection coating, optical film, infrared rays reflective film, antistatic film, and electromagnetic wave seal film on plastic, metal, paper and fibre.
- ADVANTAGE - Various different thin films are formed on a base material surface at high speed continuously. Manufacture of thin film is economical. Size of the apparatus is reduced.
- (Dwg. 7/7)

OPD - 1997-07-11

AN - 1999-175897 [15]

© PAJ / JPO

PN - JP11029873 A 19990202

PD - 1999-02-02

AP - JP19970186314 19970711

IN - YUASA MOTOKAZUYARA TAKUYA

PA - SEKISUI CHEM CO LTD

TI - FORMATION OF LAMINATED FILM AND FORMING DEVICE THEREFOR

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To continuously, efficiently and economically form laminated film on the surface of a substrate in the vicinity of the atmospheric pressure by passing a substrate between several pairs of counter electrodes in which the counter faces are provided with solid dielectrics, introducing gases for treatment per electrode pair and applying a specified pulse forming electric field thereon.

- SOLUTION: The counter faces of adjacently arranged several pairs of upper and lower electrodes 30 to 33 and 40 to 43 are provided with solid dielectrics 70 to 77 with about 2 specific permittivity and about 0.05 to 4 mm thickness, and a substrate 60 such as a PE film is continuously passed therethrough. Per each electrode, gases 90 to 93 for treatment are introduced therebetween under pressure in the vicinity of the atmospheric pressure from the down stream toward the upper stream in the running direction of the substrate 60 at  $\geq$  the running rate. As this gases for treatment, the ones contg. metallic elements, fluorine-contg. compds. or the like can be used. Then, each electrode pair is applied with a pulse forming-electric field from a high pressure pulse power source part 10. Relating to this electric field, the voltage is sharply rised so that voltage rising time is  $\leq 100$

&mu s, and by regulating the electric field intensity to 1 to 100 kV/cm, glow discharge plasma is generated.

SI - C08J7/00 ;H01L21/31

I - C23C16/50 ;C23C16/54 ;D06M10/06 ;H01L21/203 ;H05H1/46

\*NOTICES\*

JP 11-29873

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the formation method of the cascade screen on which the homotypic or the thin film of a different kind was made to deposit continuously on the surface of a base material, and its formation equipment using the glow discharge plasma under the pressure near the atmospheric pressure.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the base material which consists of plastics, a metal, paper, fiber, etc. is widely used as home use and an industrial use material, if specific functions, such as an electrical property, an optical property, and a mechanical characteristic, are given to the front face, the use is expanded further and it comes to have big added value.

[0003] Before, as a method of giving a specific function to the front face of a base material, a vacuum deposition method, the sputtering method, the ion beam method, the ion plating method, the plasma CVD method using the glow discharge under reduced pressure, etc. are learned. However, each of these methods is performed by the vacuum system, large-scale facilities, such as a vacuum chamber and a large-sized vacuum pump, are required for them, and there are various kinds of limitations in manufacture.

[0004] In order to form a thin film in the front face of a long base material by the vacuum system, two kinds, a batch method and a continuous method, are in manufacture. In a batch method, thin film formation is performed by reduced pressure and the closed system, the roll which wound the base material around the long picture is put into a vacuum chamber, and a thin film is formed by the front face, beginning to roll a base material from a roll in this. By this method, vacuum release and vacuum formation must be repeated for every carrying in of a raw material or taking out of a product, and with the size of a facility, since a limitation appears in the capacity of the diameter of a base-material roll, a thin film raw material, etc., productive efficiency also becomes bad.

[0005] In a continuous method, in order to acquire a reduced pressure state, a differential-pumping method is used, and it exhausts gradually down to reduced pressure from atmospheric pressure, and a thin film is formed all over the space which held continuously the degree of vacuum required for membrane formation of a thin film. Although this method is easy for carrying in and a raw material supplement of a roll base material, since it is necessary to exhaust beyond the inflow of the air into a thin film deposition system, and to hold a degree of vacuum, a mass vacuum pump is needed and growing gigantic of a facility is not avoided.

[0006] Moreover, when giving two or more functions to one base material or adding a more advanced function, the attempt which carries out the laminating of two or more sorts of thin films is made. However, yes [ when forming a multilayer industrially, in order to have to repeat the cycle of release of the membrane formation-vacuum of a vacuum formation-thin film for every kind of layer in a batch method, it is very inefficient and are realistic, and ]. Moreover, in a continuous method, a large-scale facility is required also of a monolayer, and introduction of the process of multilayer formation is difficult. Furthermore, correspondence of a little variety was difficult for the continuous method on plant-and-equipment investment, and the correspondence to the use which adds a specific function to a base material separately etc. was very difficult.

[0007] A proposal various in the method of forming the above cascade screens is made. to JP,2-

181701,A and JP,3-518202,A Although the method of controlling the degree of incident angle of an electron gun and the angle of a vacuum evaporation roll and the source of vacuum evaporation, and forming a cascade screen on the surface of a base material in a vacuum deposition method is proposed The batch method had to be adopted having consented to the very inefficient thing, since plant-and-equipment investment became excessive too much for carrying out by there being no change in the continuous method using the differential-pumping method.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is made in order to solve the above problems, and it aims at offering the method of manufacturing the cascade screen which deposited on the base-material front face continuously the thin film from which various kinds differ at high speed under the pressure near the atmospheric pressure, and its continuation manufacturing installation.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The formation method of the cascade screen invention (henceforth the 1st invention) of this application according to claim 1 Two or more sets of counterelectrodes by which the solid dielectric was installed in one [ at least ] opposite side adjoin, and introduce the gas for processing between the counterelectrodes for each class. By impressing the electric field by which were-izing [ electric field / voltage build up time ] 100 or less microseconds, and 1 - 100 kV/cm was pulse-ized for field strength between the pressure near the atmospheric pressure, and nothing and the counterelectrode of each class Glow discharge plasma is generated and it is characterized by passing a base material in succession among two or more aforementioned sets of counterelectrodes.

[0010] In the electric field by which the 1st invention was pulse-ized, as for the formation method of the cascade screen invention (henceforth the 2nd invention) of this application according to claim 2, frequency is characterized by making 0.5-100kHz and pulse duration with 1 - 1000 microseconds.

[0011] The formation method of the cascade screen invention (henceforth the 3rd invention) of this application according to claim 3 is characterized by impressing the electric field pulse-ized by the high-voltage pulse power supply which consists of the pulse-control sections which change the high-voltage direct current concerned into a high-voltage pulse by the semiconductor device the direct-current-voltage feed zone which can supply a high-voltage direct current, the turn-on time, and whose turn-off time are 500 or less ns in the electric field by which the 1st invention or the 2nd invention was pulse-ized.

[0012] It is characterized by the gas for processing by which the formation method of the cascade screen invention (henceforth the 4th invention) of this application according to claim 4 is introduced into any 1 or more sets of two or more sets of counterelectrodes in the 1st invention, the 2nd invention, or the 3rd invention containing metallic element content gas.

[0013] The formation equipment of the cascade screen of invention (henceforth the 5th invention) of this application according to claim 5 Two or more sets of counterelectrodes which installed the solid dielectric in one [ at least ] opposite side come to adjoin. The base-material run section made as [ run / a base material carries out continuous / of between two or more aforementioned sets of counterelectrodes /, and / base material / between ], It comes to have the high-voltage pulse power supply currently made as [ impress / the gas supply section for processing for supplying the gas for processing between counterelectrodes at the gas speed more than the travel speed of a base material from a direction contrary to the run direction of a base material for each class, and the electric field pulse-ized between counterelectrodes ].

[0014] In the above-mentioned invention, the 5th invention relates to the formation equipment for forming a cascade screen about the way the 1st invention - the 4th invention form a cascade screen. Therefore, the formation method and formation equipment of the above-mentioned invention call both this invention collectively, and since it has the boiler plate related mutually closely, when it is necessary to distinguish, they are made to call it the method of this invention, or the equipment of this invention.

[0015] this invention is outlined. Two or more sets of counterelectrodes by which the solid dielectric was installed in one [ at least ] opposite side adjoin, a homotypic or the gas for processing of a different kind is introduced between counterelectrodes for each class, by impressing predetermined pulse electric field to the counterelectrode of each class in the state where it was made with the

pressure near the atmospheric pressure, the glow discharge plasma depending on the aforementioned gas for processing occurs, and a thin film is formed in the base material which passes through the inside of this glow discharge plasma. Here, by making it in succession run a base material among two or more sets of counterelectrodes, the thin film depending on the gas for processing of each class accumulates continuously one by one, and a cascade screen is formed.

[0016] Therefore, the field where the counterelectrode of each class is contained constitutes the electric discharge plasma treatment equipment of the small unit which became independent, respectively, it is supplied so that the gas for processing may serve as a pressure near the atmospheric pressure at this equipment, and by the well-known method, a base material is run the space between counterelectrodes continuously, and is introduced into the electric discharge plasma treatment equipment of the following small unit one by one. As mentioned above, two or more sets adjoin, the electric discharge plasma treatment equipment of each smallness unit is installed so that a base material can run continuously, and processing is performed under the pressure near the atmospheric pressure in equipment. The large-scale exhaust like [ that it should just change the seal of the inlet of a base material and the exhaust port into the secret state of a grade where the leakage of a gas can be permitted ] the processing performed by the vacuum system is not needed.

[0017] Hereafter, the electric discharge plasma treatment equipment of each above-mentioned smallness unit is explained. In this invention, the bottom of the pressure near the atmospheric pressure means the bottom of the pressure of 13.3-106.4kPa, pressure regulation is easy, and the range of 93.1-103.74kPa to which equipment becomes simple is desirable.

[0018] Under the pressure near the atmospheric pressure, shifting to an arc discharge state in an instant is known except specific gas, such as helium and a ketone, without holding the stable plasma electric discharge state. However, if the pulse-sized electric field are impressed, before shifting to arc discharge, electric discharge can be stopped, and it realizes, and the cycle of starting electric discharge again can be stabilized and can generate glow discharge plasma (it is only henceforth called electric discharge plasma).

[0019] According to the method of impressing the pulse-sized electric field of the specification of this invention, it is possible to generate electric discharge plasma regardless of the kind of gas which exists all over plasma generating space. Although it was indispensable to have performed processing using electric discharge plasma also under well-known low voltage conditions conventionally within the airtight container intercepted from the open air under a specific gas atmosphere, according to this invention, an open system or the low airtight system of the grade which prevents a free gaseous spill can also be carried out, and the high-density plasma state can be realized.

[0020] In this invention, the gas molecule to which field strength exists all over plasma generating space by 1 - 100 kV/cm by impressing the pulse electric field of 100 or less microseconds in build up time in which it has a steep standup excites efficiently. It is difficult to ionize efficiently the molecule which excites to level with the higher molecule already ionized when excitation of a molecule small [ of the molecule which is equivalent to supplying gradually the energy which has the size from which impressing pulse electric field with a late standup differs, and is first ionized by low energy i.e., the first ionization potential, ] takes place preferentially and energy high next is supplied, and exists all over plasma generating space. On the other hand, according to the pulse electric field whose build up time is 100 or less microseconds, it is equivalent to giving energy to the molecule which exists all over space all at once, the absolute number of the molecule in the state where it ionized in space increases, and plasma density becomes a bird clapper highly.

[0021] Two or more sets of counterelectrodes adjoin, and are arranged, and the manufacture method of this invention is performed in the equipment with which the solid dielectric is installed in one [ at least ] opposite side of this counterelectrode. Therefore, the electric discharge plasma treatment equipment of each smallness unit of this invention does not need to have the same arrangement of the solid dielectric of all counterelectrodes, if the above-mentioned conditions are satisfied. When it installs a solid dielectric in one side of the above-mentioned electrode, the part which electric discharge plasma generates is the space between solid dielectrics between a solid dielectric and an electrode, when a solid dielectric is installed in the both sides of the above-mentioned electrode.

[0022] As an electrode, what consists of alloys, such as metal simple substances, such as copper and aluminum, stainless steel, and brass, an intermetallic compound, etc. is mentioned. In order to avoid

generating of the arc discharge by electric-field concentration, as for a counterelectrode, it is desirable that it is the structure where the distance between counterelectrodes serves as abbreviation regularity. As electrode structure of fulfilling this condition, an parallel monotonous type, a cylinder opposite monotonous type, a sphere opposite monotonous type, a hyperboloid opposite monotonous type, coaxial-circles telescopic structure, etc. are mentioned.

[0023] As a solid dielectric, it installs in one side or the both sides of an opposite side of an electrode. Under the present circumstances, a solid dielectric and the electrode of the side installed stick, and are wearing the opposite side of the touching electrode completely. If there is a part which electrodes counter directly, without being covered by the solid dielectric, arc discharge will arise from there.

[0024] As a solid dielectric, multiple oxides, such as metallic oxides, such as plastics, such as a polytetrafluoroethylene and a polyethylene terephthalate, glass, a silicon dioxide, an aluminum oxide, a zirconium dioxide, and a titanium dioxide, and a barium titanate, etc. are mentioned.

[0025] Although the shape of the shape of a sheet and a film has as the configuration of a solid dielectric, it is desirable that thickness is 0.05-4mm. The high voltage is taken to generate electric discharge plasma, if too thick, if too thin, dielectric breakdown will happen at the time of voltage impression, and arc discharge will occur.

[0026] Moreover, as for a solid dielectric, it is desirable that specific inductive capacity is two (bottom of the 25 degreeC environment, following \*\*) or more. Specific inductive capacity can mention a polytetrafluoroethylene, glass, a metal oxide film, etc. as an example of two or more dielectrics. Furthermore, in order to be stabilized and to generate high-density electric discharge plasma, specific inductive capacity of things is desirable using ten or more fixed dielectrics. Although especially the upper limit of specific inductive capacity is not limited, about 18,500 thing is known for an actual material. It is desirable for specific inductive capacity to consist of a metallic-oxide coat mixed with 5 - 50 % of the weight of oxidization titanium and 50 - 95 % of the weight of aluminum oxides or a metallic-oxide coat containing a zirconium oxide as ten or more solid dielectrics, and to use that whose thickness of the coat is 10-1000 micrometers.

[0027] Although an inter-electrode distance is determined in consideration of the purpose using the thickness of a solid dielectric, the size of applied voltage, and plasma etc., it is desirable that it is 1-50mm. In less than 1mm, if it is difficult for an inter-electrode distance to be too small and to pass a base material etc. and it exceeds 50mm, it will become difficult to generate uniform glow discharge plasma.

[0028] In this invention, the electric field impressed to the above-mentioned inter-electrode one are pulse-ized, and it is characterized by making voltage build up time and making field strength with 1 - 100 kV/cm 100 or less microseconds.

[0029] The example of a pulse-voltage wave is shown in drawing 1 . A wave (A) and (B) are [ a square wave type and the wave (D) of an impulse type and a wave (C) ] become [ irregular ] type waves. Although voltage impression mentioned what is the repeat of positive/negative to drawing 1 , you may use the so-called wave of the piece sinuate which impresses voltage to a positive or negative polarity [ one of ] side.

[0030] Although the pulse-voltage wave in this invention is not limited to the wave mentioned here, ionization of the gas in the case of plasma generating is efficiently performed, so that the build up time of a pulse is short. When the build up time of a pulse exceeds 100 microseconds, an electric discharge state will become being easy to shift to an arc unstable, and it will become impossible to expect the high-density plasma state by pulse electric field. Moreover, although the earlier one of build up time is good, it is difficult for the equipment which has the field strength of the size which is the grade which plasma generates in an ordinary pressure, and is made to generate electric field with early build up time to have restrictions, and to realize the pulse electric field of the build up time for less than 40ns actually. 50ns - 5 microseconds of build up time are more desirable. In addition, build up time here means time for voltage change to be positive continuously.

[0031] Moreover, the falling time of pulse electric field also has a steep desirable thing, and it is desirable that it is the same time scale for 100 or less microseconds as build up time. Although it changes also with pulse electric-field generating technology, by the power unit used in the example of this invention, it can be set as the time when build up time and build up time are the same, for



example.

[0032] Furthermore, you may become irregular using pulse shape, build up time, and the pulse from which frequency differs.

[0033] As for the frequency of pulse electric field, it is desirable that it is 0.5kHz - 100kHz. 0. Since plasma density is low, processing takes time too much, as they are less than 5kHz, and if it exceeds 100kHz, it will become easy to generate arc discharge. More preferably, it is 1kHz or more and processing speed can be greatly raised by impressing the pulse electric field of such high frequency.

[0034] Moreover, as for the pulse duration in the above-mentioned pulse electric field, it is desirable that it is 1 - 1000 microseconds. If electric discharge becomes being less than 1 microsecond with an unstable thing and it exceeds 1000 microseconds, it will become easy to shift to arc discharge. It is 3 microseconds - 200 microseconds more preferably. Here, although one pulse duration has shown the example in drawing 2, it means the time in the pulse electric field which consist of a repeat of ON and OFF for a pulse to continue. By intermittence type pulse like drawing 2 (a), although pulse duration is equal to pulse width time, unlike pulse width time, in the pulse of a wave like drawing 2 (b), time including two or more of a series of pulses is said.

[0035] Furthermore, in order to stabilize electric discharge, it is desirable to have the OFF time continued for at least 1 microsecond in 1ms of charging time values.

[0036] The above-mentioned electric discharge is performed by impression of voltage. Although the size of voltage is decided suitably, it is made into the range from which inter-electrode field strength serves as 1 - 100 kV/cm in this invention. Processing takes time too much as it is less than 1 kV/cm, and if 100 kV/cm is exceeded, it will become easy to generate arc discharge. Moreover, in impression of a pulse voltage, you may superimpose a direct current.

[0037] The block diagram of the power supply at the time of impressing such pulse electric field to drawing 3 is shown. Furthermore, the representative circuit schematic of a power supply is shown in drawing 4. What is being described as SW at drawing 4 is a semiconductor device which functions as a switch. By using the semiconductor device which has the turn-on time and the turn-off time for 500 or less ns as the above-mentioned switch, a high voltage [ as / whose build up time and falling time of a pulse the above field strength is 1 - 100 kV/cm, and are 100 or less microseconds ], and high-speed pulse electric field are realizable.

[0038] Hereafter, with reference to the representative circuit schematic of drawing 4, the principle of a power supply is explained briefly. + E is the direct-current-voltage feed zone of straight polarity, and -E is the direct-current-voltage feed zone of negative polarity. SW 1-4 is a switching device which consists of above high-speed semiconductor devices. D1-4 show diode. I1 -I4 The flow direction of current is expressed.

[0039] When SW1 is turned ON in the first place, the load of straight polarity is current I1. A flow direction is charged. Next, by turning ON SW2 in an instant, after SW1 is turned off [ it ], the charged charge passes along SW2 and D4, and it is I3. It charges in a direction. After SW2 is turned off [ it ], when SW3 is turned ON next again, the load of negative polarity is current I2. A flow direction is charged. Next, by turning ON SW4 in an instant, after SW3 is turned off [ it ], the charged charge passes along SW4 and D2, and it is I4. It charges in a direction. A series of above-mentioned operations can be repeated, and the output pulse of drawing 5 can be obtained. This table of operation is shown in Table 1.

[0040]

[Table 1]

	①	②	③	④	⑤
SW1	OFF	ON	OFF	OFF	OFF
SW2	OFF	OFF	ON	OFF	OFF
SW3	OFF	OFF	OFF	ON	OFF
SW4	OFF	OFF	OFF	OFF	ON

[0041] Even if the advantage of this circuit is the case that the impedance of a load is high, it is in the point which can discharge the charge charged certainly by operating SW2, D4, or SW4 and D2, and the point that it can charge at high speed using SW1 and SW3 which are the switching device of a



high-speed turn-on, and, for this reason, can obtain the very early pulse signal of build up time and falling time like drawing 5.

[0042] Setting to the electric discharge obtained by the above-mentioned method, the discharge current density between counterelectrodes is 0.2 - 300 mA/cm<sup>2</sup>. Being made is desirable.

[0043] When the above-mentioned discharge current density means the value which <sup>(ed)</sup> current value which flows to inter-electrode by electric discharge in the area of the direction which intersects perpendicularly with the flow direction of the current in discharge space and an parallel monotonous type thing is used as an electrode, it is equivalent to the value which <sup>(ed)</sup> the above-mentioned current value in the opposite area. Although pulse-like current flows in this invention in order to form pulse electric field in inter-electrode, the value which <sup>(ed)</sup> the maximum of the pulse current, i.e., peak to peak value, in the above-mentioned area in this case is said.

[0044] 0.2 which it is shown clearly by research of this invention persons that it is the value to which discharge current density influences manufacture of a cascade screen reflecting plasma density, and described above inter-electrode discharge current density in the glow discharge under the pressure near the atmospheric pressure as shown below - 300 mA/cm<sup>2</sup> By considering as the range, uniform electric discharge plasma is generated and the manufacture result of a good cascade screen can be obtained.

[0045] As a base material used for this invention, plastics, such as polyethylene, polypropylene, polystyrene, a polycarbonate, a polyethylene terephthalate, a polyphenylene ape fight, a polyether ether ketone, a polytetrafluoroethylene, and acrylic resin, glass, a ceramic, a metal, etc. are mentioned. Especially as a configuration of a base material, although not limited, since it processes continuously, it is suitable for long picture type base materials, such as the shape of the shape of a tabular and a film, and a pipe.

[0046] In this invention, the laminating of arbitrary thin films is possible by selection of the gas (it is hereafter called the gas for processing) which exists in electric discharge plasma generating space.

[0047] As gas for processing, by using fluorine content compound gas, a fluorine content machine can be made to be able to form in a base-material front face, surface energy can be made low, and a water-repellent front face can be obtained.

[0048] As a fluorine element content compound, fluorine-carbon compounds, such as 8 6 fluoride [ propylene ] (CF<sub>3</sub> CFCF<sub>2</sub>), cyclobutane, etc. fluoride (C<sub>4</sub> F<sub>8</sub>), are mentioned. 8 6 fluoride [ propylene ] and cyclobutane fluoride which do not generate the hydrogen fluoride which is harmful gas from a viewpoint on safe are used.

[0049] Moreover, the polymerization film of a hydrophilic property can also be made to deposit in a molecule by processing under the atmosphere of the monomer which has a hydrophilic radical and a polymerization nature unsaturated bond. As the above-mentioned hydrophilic radical, hydrophilic radicals, such as a hydroxyl group, a sulfonic group, a sulfonate machine, the 1st class, the 2nd class or the 3rd class amino group, an amide group, a quarternary-ammonium-salt machine, a carboxylic-acid machine, and a carboxylate machine, etc. are mentioned. Moreover, even if it uses the monomer which has a polyethylene-glycol chain, a hydrophilic polymerization film can be deposited similarly.

[0050] As the above-mentioned monomer, acrylic-acid, methacrylic-acid, acrylamide, methacrylamide, N, and N-dimethyl acrylamide, acrylic-acid sodium, methacrylic-acid sodium, an acrylic-acid potassium, a methacrylic-acid potassium, styrene sulfonic-acid sodium, allyl alcohol, an allylamine, polyethylene-glycol dimethacrylate ester, polyethylene-glycol diacrylic ester, etc. are mentioned, and these at least one sort can be used.

[0051] Moreover, metal content gas can use it suitably as gas for processing. As a metal, for example aluminum, Sb, As, Bi, B, calcium, Cd, Cr, Co, Cu, Ga, germanium, Au, In, Ir, Hf, Fe, Pb, Li, Na, Mg, Mn, Hg, Mo, nickel, P, Pt, Po, Rh, Metals, such as Se, Si, S, Ta, Te, Sn, Ti, W, V, Y, Zr, and Zn, are mentioned, and the gas for processing, such as a metal organic compound, a metal-halogenated compound, metal-hydride, a metal-halogenated compound, and a metal alkoxide, is mentioned as gas containing this metal.

[0052] When it specifically explains taking the case of the case where a metal is Si, a tetramethylsilane [Si (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], The organometallic compound;4 silicon fluoride of dimethylsilane [Si (CH<sub>3</sub>) two H<sub>2</sub>], a tetraethyl silane [Si (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], etc. (SiF<sub>4</sub>), Metal halogenated compounds, such as

four silicon chlorides ( $\text{SiCl}_4$ ) and two silicon chlorides ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ); A mono silane ( $\text{SiH}_4$ ), Metal hydride, such as a disilane ( $\text{SiH}_3\text{SiH}_3$ ) and trishiran ( $\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ ); A tetramethoxy silane [ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ], The metal alkoxide of a tetrapod ethoxy silane [ $\text{Si}(\text{OC two H}_5)_4$ ] etc. is mentioned, and these at least one sort including other metals can be used if needed. In the above-mentioned metal content gas, in consideration of safety, what does not have danger, such as ignition and explosion, in the ordinary temperature of a metal alkoxide metallurgy group halogenated compound etc. and the atmosphere is desirable, and a metal alkoxide is suitably used from the point of generating of corrosive and harmful gas.

[0053] What is necessary is just to introduce into discharge space through a vaporizer, if it has the shape of a liquid and a solid-state, although it can introduce into discharge space as it is, if the above-mentioned metal content gas is a gas.

[0054] It is more desirable than an atmosphere gas independent [ the viewpoint of economical efficiency and safety to / above-mentioned / for processing ] to process in the atmosphere thinned with dilution gas. As dilution gas, rare gas, such as helium, neon, an argon, and a xenon, nitrogen gas, etc. are mentioned, and these at least one sort is used, for example. Moreover, when using dilution gas, as for the rate of the gas for processing, it is desirable that it is one to 10 volume %.

[0055] In addition, it is advantageous, when the way of the compound which has many electrons as a controlled atmosphere (gas for processing) raises plasma density and high-speed processing is performed, as mentioned above. Therefore, acquisition is easy, an argon and/or nitrogen have it, and it is suitable at the point that processing speed can also be performed at high speed. [ cheap ]

[0056] An example of equipment which performs continuation manufacture of the cascade screen of this invention to drawing 6 is shown, and the manufacture method of this invention is explained concretely hereafter. As shown in drawing 6, the equipment of this invention mainly consists of electric discharge plasma treatment equipments 20, 21, 22, and 23 of the high-voltage pulse power supply section 10 and two or more small units, a \*\*\*\* roll 80, and a taking over roll 81. The electric discharge plasma treatment equipments 20, 21, 22, and 23 of each smallness unit Respectively, it consists of the up electrodes 30, 31, 32, and 33, lower electrodes 40, 41, 42, and 43, the gas supply sections 50, 51, 52, and 53 for processing, and solid dielectrics 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, and 77.

[0057] In addition, although the dotted-line portion of drawing 6 shows that two or more electric discharge plasma treatment equipments of a small unit are arranged, in drawing 6, the sign to which represented the electric discharge plasma treatment equipment of all small units with the electric discharge plasma treatment equipments 20, 21, 22, and 23 of four small units, and an up lower electrode, a solid dielectric, the gas supply section for processing, etc. made it correspond to this is attached on account of explanation. Moreover, about a solid dielectric, it is required to show the solid dielectric by which the lower electrodes 40-43 were equipped with 70-73, and the up electrodes 30-33 were equipped with 74-77, and to equip at least one side of a counterelectrode.

[0058] Various kinds of gas 90-93 for processing for between [ every ] the counterelectrodes (namely, 30/40, 31/41, 32/42, 33/43) of the electric discharge plasma treatment equipments 20-23 of each smallness unit which adjoined under the pressure near the atmospheric pressure Arbitrary kinds are chosen and introduced according to the purpose, and the pulse-sized electric field by above-mentioned conditions are impressed to each electrode. The electric discharge plasma according to the kind of gas for processing is generated, a base material 60 is contacted to this, various kinds of thin films accumulate on a base material, and the multilayer cascade screen 61 is formed. The kind of gas for processing introduced into the electric discharge plasma treatment equipment of each smallness unit changes with purposes, and even if, and it is different species, it is not cared about.

[0059] Although it can be introduced by the well-known method, since the gas for processing introduced between the counterelectrodes for each class makes a thin film form and deposit uniformly and effectively on the surface of a base material, it is desirable to make it contact the gas for processing at the gas speed more than the travel speed of a base material continuously under the pressure near the atmospheric pressure from a direction contrary to the run direction of a base material.

[0060] Therefore, the gas supply section for processing has the gas-stream developmental mechanics arranged so that the desired gas for processing might be continuously contacted at the gas speed more than the travel speed of a base material from a direction contrary to the run direction of a base

material. As gas-stream developmental mechanics, the method of blowing off the gas for processing with the gas supply vessel of the shape of a slit or a nozzle, the method of preparing the hole which supplies the gas for processing towards the request to the electrode which counters a base-material processing side, and blowing off this, a pump, a blower, and a blower are used, and the method of supplying and circulating etc. is mentioned to inter-electrode.

[0061] If it illustrates concretely, the gas supply sections 50, 51, 52, and 53 for processing will be arranged as shown in drawing 6, and the gas for processing will be supplied from the run direction and opposite direction of a base material. Moreover, as the supply method of the gas for processing, as shown in drawing 7, the gas 90 for processing may make it the composition circulated at the same time it makes it contact at the gas speed more than the travel speed of a base material by the turbo blower 100 for every electric discharge plasma treatment equipment of a small unit.

[0062] In this invention, as shown in drawing 6, although used common to the power supply of the electric discharge plasma treatment equipment of each smallness unit, as long as the conditions which generate electric discharge plasma are satisfied, even if the high-voltage pulse power supply section 10 uses the power supply which became independent separately, it is not cared about at all in the method of this invention.

[0063]

[Function] The formation method of the cascade screen of this invention is the atmosphere of gas composition of a different kind, as \*\*\*\* explained. Prepare two or more fields made to control so that a pressure becomes near the atmospheric pressure, and the electric field pulse-ized by each of this field are impressed. Since it is the method of supplying a base material to each of this field continuously one by one, making deposit various kinds of thin films on the front face of this base material, and forming a cascade screen at the same time it generates the high-density plasma which carried out stable By changing the kind of gas of the above-mentioned field, the laminating of two or more thin films with various kinds of properties corresponding to the kind of gas can be carried out continuously simultaneously at high speed.

[0064] Moreover, since it is constituted as mentioned above, the formation equipment of the cascade screen of this invention can be processed by the ordinary pressure, and a large-sized vacuum pump and its large-sized reduced pressure container are unnecessary, and it does not require a large-sized facility like before. Therefore, supply of a base material, change of a base material, and change of gas composition can be performed freely, and can manufacture various kinds of cascade screens economically.

[0065]

[Embodiments of the Invention] Although an example is hung up over below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited only to these examples. In addition, in the following examples, the high-voltage pulse power supply (the Heiden lab company make, the product made from semiconductor device:IXYS, and part number IXBH40N160-627G are used) by the representative circuit schematic of drawing 4 was used.

[0066] In the equipment (thing except the inside of the equipment shown in drawing 6, and the dotted-line portion) which adjoins and has electric discharge plasma treatment equipment of the small unit of 14 examples, it considered as the formation equipment of a cascade screen as the gas supply sections 50-53 for processing using what has a slit-like gas diffuser. In addition, both the up electrodes 30-33 of the electric discharge plasma treatment equipment of a small unit and the lower electrodes 40-43 are sizes with a width-of-face 350x length of 150mm, and what coated the opposite side of two electrodes with the aluminum oxide with a thickness of 1.5mm by the spraying process as solid dielectrics 70-77 was used for them.

[0067] The base material 60 used the polyethylene-terephthalate film (it is called a PET film the lumiler T50 by Toray Industries, Inc., 70 contact angles, and the following) with a thickness [ of 50 micrometers ], and a width of face of 300mm.

[0068] The \*\*\*\* roll 80 and the winding roll 81 are formation minded [ of the above-mentioned cascade screen ] for the PET film of a base material 60. by travel-speed:10 m/min Under the terms and conditions (the gas composition for processing, the total flow, an electric-field wave, build up time, peak value, frequency, pulse duration, discharge current density) which introduce into the electric discharge plasma treatment equipment of each smallness unit, and are shown in Table 2 The

gas for processing excited with electric discharge plasma was contacted on one side of a PET film, and the cascade screen was formed.

[0069] In addition, the gas for processing was introduced into each inter-electrode one by total-flow 30SLM from the gas supply sections 50-53 for processing, respectively. The nitrogen gas which contains tetrapod isopropanol POKISHICHITANETO [Ti (i-OPr)<sub>4</sub>] of 4 volume % in the gas supply sections 50 and 52 for processing, The nitrogen gas containing the tetrapod ethoxy silane [Si (OC two H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] of 2 volume % and the oxygen gas of 2 volume % is used for the gas supply sections 51 and 53 for processing. It counted with layer [ 1st ] - the 4th layer in order of the laminating to a PET film, and to the 1st layer and the 3rd layer, the laminating of the thin film of oxidization silicon (SiO<sub>2</sub>) was carried out, and the four-layer cascade screen of a PET film was formed in the thin film of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>), the 2nd layer, and the 4th layer at it.

[0070] The refractive index of each class of the obtained cascade screen and thickness were measured using the ellipsometer (the MIZOJIRI OPTICAL Co., Ltd. make, BVA-36VW), and the result was summarized in Table 2. Furthermore, since the place which measured the reflection factor of the four-layer cascade screen of Above PET with the spectrophotometer (the Hitachi make, U-3000), and the visible-ray average (wavelength of 400-700nm) reflection factor was [ a PET film independent ] 0.2% to being about 7%, it became clear that the acid-resisting function is given.

[0071]

[Table 2]

	積層する順序	積層膜の種類	処理用ガス	総流量 SLM	電界波形	立上時間	波高値 kV	周波数 kHz	パルス継続時間	放電電流密度 mA/cm <sup>2</sup>	屈折率	膜厚 nm
実施例 1	第1層	酸化チタン	a	30	インパルス型	1 μs	23	8	100 μs	38	2.13	95
	第2層	酸化珪素	b	30		1	19	8	100	41	1.44	128
	第3層	酸化チタン	a	30		1	23	8	100	38	2.13	95
	第4層	酸化珪素	b	30		1	19	8	100	41	1.44	128
実施例 2	第1層	酸化チタン	a	30	インパルス型	1 μs	23	8	100 μs	38	2.13	95
	第2層	酸化珪素	b	30		1	19	8	100	41	1.44	128
	第3層	酸化錫	c	30		1	25	10	100	27	1.67	82
	第4層	酸化珪素	b	30		1	19	8	100	41	1.44	128
比較例 1	第1層	酸化チタン	d	30	サイン型		23	15		11	1.98	12
	第2層	酸化珪素	e	30			19	15		9	1.41	9
	第3層	酸化チタン	d	30			23	15		11	1.98	12
	第4層	酸化珪素	e	30			19	15		9	1.41	9

(注) a: 4%Ti (i-OPr)<sub>4</sub> /N<sub>2</sub>      d: 4%Ti (i-OPr)<sub>4</sub> /He  
 b: 2%Si (O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> + 2%O<sub>2</sub> /N<sub>2</sub>      e: 2%Si (O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> + 2%O<sub>2</sub> /He  
 c: 1%Sn (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + 4%O<sub>2</sub> /N<sub>2</sub>

[0072] an example 2 -- in the gas supply section 52 for processing, in order to make the thin film of the 3rd layer into a tin oxide (SnO<sub>2</sub>) The nitrogen gas containing 4 methyl tin [Sn (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] of 1 volume % and the oxygen gas of 4 volume % was introduced, the pulse-ized electric field of the terms and conditions shown in Table 2 were impressed to inter-electrode [ of the up electrode 32 and the lower electrode 42 ], and the cascade screen was manufactured like the example 1 except having carried out electric discharge plasma generating.

[0073] The place and 108 which measured the surface-electrical-resistance value of the obtained cascade screen of the 3rd layer It was omega/\*\*, and was a cascade screen with the antistatic function and the acid-resisting function (reflection factor : 0.3%). Moreover, as shown in Table 2, the titanium oxide film of the 1st layer and the oxidization silicon film of the 2nd layer and the 4th layer had the same refractive index as an example 1, and thickness.

[0074] Uniform electric discharge plasma did not occur under the gas atmosphere of the place which impressed the continuation electric field of a sin wave between the counterelectrodes of the continuation manufacturing installation used for example of comparison 1 example 1, and the gas for processing of an example 1. Therefore, the nitrogen gas of dilution gas was changed into gaseous

helium (helium), and the cascade screen was formed like the example 1 in this gaseous helium atmospheric pressure atmosphere. As for the obtained thin film, the front face is sticky, and the firm thin film was not obtained. The refractive index of the obtained cascade screen and thickness are shown in Table 2.

[0075] As mentioned above, according to the formation method of the cascade screen of this invention, since high-density plasma is acquired compared with the example of comparison, compared with the example of comparison, the thin film with large thickness is obtained and a generation rate can also form a good cascade screen early.

[0076]

[Effect of the Invention] Since the formation method of the cascade screen of this invention is constituted as mentioned above, it can carry out the laminating of the thin film which is high speed on the surface of a base material, and has various kinds of functions continuously by choosing the gas for processing under the pressure near the atmospheric pressure according to the purpose.

Therefore, it can use for manufacture of various functional films, such as an antireflection film, an optical permselective membrane, an infrared reflective film, an antistatic film, an electromagnetic wave seal film, and semiconductor-device material, using the method of this invention.

[0077] Moreover, like the former, since it is not necessary to make the continuation manufacturing installation of the cascade screen of this invention into a reduced pressure system, its large-sized exhaust is unnecessary, and since carrying in and taking out of a raw material and a product become easy, it is very useful from the point of production operation nature and the economical efficiency of a production facility.

[0078]

---

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-029873

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl. C23C 16/50  
C23C 16/54  
D06M 10/06  
H01L 21/203  
H05H 1/46  
// C08J 7/00  
H01L 21/31

(21)Application number : 09-186314 (71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

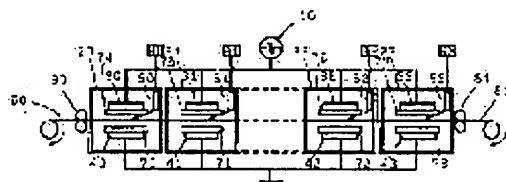
(22)Date of filing : 11.07.1997 (72)Inventor : YUASA MOTOKAZU  
YARA TAKUYA

## (54) FORMATION OF LAMINATED FILM AND FORMING DEVICE THEREFOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To continuously, efficiently and economically form laminated film on the surface of a substrate in the vicinity of the atmospheric pressure by passing a substrate between several pairs of counter electrodes in which the counter faces are provided with solid dielectrics, introducing gases for treatment per electrode pair and applying a specified pulse forming electric field thereon.

**SOLUTION:** The counter faces of adjacently arranged several pairs of upper and lower electrodes 30 to 33 and 40 to 43 are provided with solid dielectrics 70 to 77 with about 2 specific permittivity and about 0.05 to 4 mm thickness, and a substrate 60 such as a PE film is continuously passed therethrough. Per each electrode, gases 90 to 93 for treatment are introduced therebetween under pressure in the vicinity of the atmospheric pressure from the down stream toward the upper stream in the running direction of the substrate 60 at  $\geq$  the running rate. As this gases for treatment, the ones contg. metallic elements, fluorine-contg. compds. or the like can be used. Then, each electrode pair is applied with a pulse forming-electric field from a high pressure pulse power source part 10.



Relating to this electric field, the voltage is sharply rised so that voltage rising time is  $\leq 100 \mu\text{s}$ , and by regulating the electric field intensity to 1 to 100 kV/cm, glow discharge plasma is generated.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29873

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 2 3 C 16/50		C 2 3 C 16/50	
16/54		16/54	
D 0 6 M 10/06		D 0 6 M 10/06	
H 0 1 L 21/203		H 0 1 L 21/203	Z
H 0 5 H 1/46		H 0 5 H 1/46	M
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-186314	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月11日	(72) 発明者	湯浅 基和 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	屋良 卓也 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 積層膜の形成方法及びその形成装置

(57) 【要約】

【課題】 大気圧近傍の圧力の下で、基材表面に各種の異なる薄膜を連続的に高速に堆積した積層膜を形成する方法とその形成装置を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極が複数組隣接され、各組毎の対向電極間に処理用ガスを導入して、大気圧近傍の圧力となり、各組の対向電極間に電圧立ち上がり時間が100  $\mu$ s以下、電界強度が1~100 kV/cmのパルス化された電界を印加することにより、グロー放電プラズマを発生させ、前記複数組の対向電極間に、基材を連続して通過させることを特徴とする。

(2)

特開平11-29873

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極が複数組隣接され、各組毎の対向電極間に処理用ガスを導入して、大気圧近傍の圧力となし、各組の対向電極間に電圧立ち上がり時間が100μs以下、電界強度が1～100kV/cmのパルス化された電界を印加することにより、グロー放電プラズマを発生させ、前記複数組の対向電極間に、基材を連続して通過させることを特徴とする積層膜の形成方法。

【請求項2】 パルス化された電界に於いて、周波数が0.5～100kHz、パルス継続時間が1～1000μsとなされていることを特徴とする請求項1に記載の積層膜の形成方法。

【請求項3】 高電圧直流を供給可能な直流電圧供給部、並びに、ターンオン時間及びターンオフ時間が500ns以下である半導体素子により当該高電圧直流を高電圧パルスに変換するパルス制御部から構成される高電圧パルス電源によりパルス化された電界を印加することを特徴とする請求項1又は2に記載の積層膜の形成方法。

【請求項4】 複数組の対向電極のいずれか1組以上に導入される処理用ガスが、金属元素含有ガスを含むことを特徴とする請求項1、2又は3に記載の積層膜の形成方法。

【請求項5】 少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置した対向電極が複数組隣接されてなり、前記複数組の対向電極間を基材が連続的に走行するようになされた基材走行部、各組毎に基材の走行方向と逆の方向から基材の走行速度以上のガス速度で処理用ガスを対向電極間に供給するための処理用ガス供給部、及び、対向電極間にパルス化された電界を印加するようになされている高電圧パルス電源を備えてなる積層膜の形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大気圧近傍の圧力下に於けるグロー放電プラズマを利用して、基材の表面に連続的に同種又は異種の薄膜を堆積させた積層膜の形成方法、及び、その形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック、金属、紙、繊維などからなる基材は、家庭用、工業用材料として広く利用されているが、その表面に電気特性、光学特性、機械特性などの特定の機能が付与されれば、その用途が更に拡大され、又、大きな付加価値を有するようになる。

【0003】 従来より、基材の表面に特定の機能を付与する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンビーム法、イオンプレーティング法、減圧下でのグロー放電を利用したプラズマCVD法などが知られている。しかし、これらの方法は、いずれも真空系で行われ、真空チャンバー、大型真空ポンプなど大がかりな設

備が必要であり、製造には各組の限界がある。

【0004】 長尺基材の表面に薄膜を真空系で形成するには、製造にバッチ方式と連続方式の2種類がある。バッチ方式に於いては、薄膜形成が減圧・閉鎖系で行われ、基材を長尺に巻いたロールを真空チャンバーに入れ、この中でロールから基材を巻き出しながら表面に薄膜が成膜される。この方式では、原料の搬入や製品の搬出ごとに、真空の解除と形成を繰り返さなくてはならず、設備の大きさにより、基材ロールの直径、薄膜原料などの容置に限界があるので、生産効率も悪くなる。

【0005】 連続方式に於いては、減圧状態を得るために差動排気方式を用い、大気圧から減圧下へ徐々に排気を行って、薄膜の成膜に必要な真空度を連続的に保持した空間中で薄膜が形成される。この方式は、ロール基材の搬入や原料補充は容易であるが、薄膜形成装置内への空気の流入以上に排気を行って真空度を保持する必要があるため、大容量の真空ポンプが必要となり、設備の巨大化は避けられない。

【0006】 又、一つの基材に複数の機能を付与したり、より高度な機能を添加する場合は、複数組の薄膜を積層する試みがなされている。しかし、工業的に多層膜を形成する場合は、バッチ方式では、真空の形成-薄膜の成膜-真空の解除のサイクルを、層の種類の数に繰り返さなくてはならないため、極めて非能率的で、実質的ではない。又、連続方式では、単層でも大規模な設備が必要であり、多層膜形成のプロセスの導入は困難である。更に、連続方式は、設備投資上、少量多種の対応が困難であり、基材に特定機能を個々に付加する用途への対応などは極めて困難であった。

【0007】 上述のような積層膜を形成する方法は、種々の提案がなされ、例えば、特開平2-181701号公報、特開平3-518202号公報には、真空蒸着法に於いて、電子銃の入射角度や蒸着ロールと蒸着源との角度を制御して、基材の表面に積層膜を形成する方法が提案されているが、差動排気方式を用いた連続方式に変わりはなく、実施するには設備投資が過大となり過ぎるので、極めて非能率的であることを承知しながら、バッチ方式を採用せざるを得なかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述のような問題を解消するためになされたものであり、大気圧近傍の圧力の下で、基材表面に各組の異なる薄膜を連続的に高速に堆積した積層膜を製造する方法とその連続製造装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本願の請求項1に記載の発明（以下、第1発明という）の積層膜の形成方法は、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極が複数組隣接され、各組毎の対向電極間に処理用ガスを導入して、大気圧近傍の圧力となし、各組の対向電

(3)

特開平11-29873

3

極間に電圧立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $1\sim100\text{kV/cm}$ のパルス化された電界を印加することにより、グロー放電プラズマを発生させ、前記複数組の対向電極間に、基材を連続して通過させることを特徴とする。

【0010】本願の請求項2に記載の発明（以下、第2発明という）の積層膜の形成方法は、第1発明のパルス化された電界に於いて、周波数が $0.5\sim100\text{kHz}$ 、パルス継続時間が $1\sim1000\mu\text{s}$ となされていることを特徴とする。

【0011】本願の請求項3に記載の発明（以下、第3発明という）の積層膜の形成方法は、第1発明又は第2発明のパルス化された電界に於いて、高電圧直流を供給可能な直流電圧供給部、並びに、ターンオン時間及びターンオフ時間が $50\text{ns}$ 以下である半導体素子により当該高電圧直流を高電圧パルスに変換するパルス制御部から構成される高電圧パルス電源によりパルス化された電界を印加することを特徴とする。

【0012】本願の請求項4に記載の発明（以下、第4発明という）の積層膜の形成方法は、第1発明、第2発明又は第3発明に於いて、複数組の対向電極のいずれか1組以上に導入される処理用ガスが、金属元素含有ガスを含むことを特徴とする。

【0013】本願の請求項5に記載の発明（以下、第5発明という）の積層膜の形成装置は、少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置した対向電極が複数組隣接されてなり、前記複数組の対向電極間を基材が連続的に走行するようになされた基材走行部、各組毎に基材の走行方向と逆の方向から基材の走行速度以上のガス速度で処理用ガスを対向電極間に供給するための処理用ガス供給部、及び、対向電極間にパルス化された電界を印加するようになされている高電圧パルス電源を備えてなる。

【0014】上記発明に於いて、第1発明～第4発明は、積層膜を形成する方法に関するものであり、第5発明は、積層膜を形成するための形成装置に関するものである。従って、上記発明の形成方法とその形成装置は、相互に緊密に関連した共通項目を有しているので、両者を纏めて本発明と呼び、区別する必要がある時は、本発明の方法、又は、本発明の装置と呼ぶことにする。

【0015】本発明を概説する。少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極が複数組隣接され、各組毎に同種又は異種の処理用ガスが対向電極間に導入されて、大気圧近傍の圧力となされた状態で、各組の対向電極に所定のパルス電界が印加されることにより、前記処理用ガスに依存したグロー放電プラズマが発生し、このグロー放電プラズマ中を通過する基材に薄膜が形成される。ここで、複数組の対向電極間に基材を連続して走行させることにより、各組の処理用ガスに依存した薄膜が順次連続的に堆積されて、積層膜が形成される。

4

【0016】従って、各組の対向電極が収納されている領域は、それぞれ独立した小単位の放電プラズマ処理装置を構成し、該装置に処理用ガスが大気圧近傍の圧力となるように供給され、基材は公知の方法により、対向電極間の空間を連続的に走行させられ、順次、次の小単位の放電プラズマ処理装置に導入される。上述の様に、各小単位の放電プラズマ処理装置は、基材が連続して走行できるように複数組隣接して設置され、装置内は大気圧近傍の圧力下で処理が行われる。基材の導入口、排出口は、気体の漏れを許容しうる程度の密閉状態にシールされていれば良く、真空系で行う処理のような大がかりな排気装置は必要としない。

【0017】以下、上記各小単位の放電プラズマ処理装置について、説明する。本発明に於いて、大気圧近傍の圧力下とは、 $13.3\sim106.4\text{kPa}$ の圧力下を意味し、圧力調整が容易で、装置が簡便になる $93.1\sim103.74\text{kPa}$ の範囲が好ましい。

【0018】大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ネオン等の特定のガス以外は、安定したプラズマ放電状態が保持されず、瞬時にアーク放電状態に移行することが知られている。しかし、パルス化された電界を印加すると、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現し、安定してグロー放電プラズマ（以後、単に放電プラズマという）を発生させることができる。

【0019】本発明の特定のパルス化された電界を印加する方法によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わず放電プラズマを発生させることが可能である。従来より、放電プラズマを利用する処理は、公知の低圧条件下でも、特定のガス雰囲気下でも、外気から遮断された密閉容器内で行うことが必須であったが、本発明によれば、開放系でも、気体の自由な逸失を防ぐ程度の低気密系でも実施でき、且つ、高密度のプラズマ状態を実現できる。

【0020】本発明に於いて、電界強度が $1\sim100\text{kV/cm}$ で、立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下という、急峻な立ち上がりを有するパルス電界を印加することにより、プラズマ発生空間中に存在する気体分子が、効率的に励起する。立ち上がりが遅いパルス電界を印加することは、異なる大きさを有するエネルギーを段階的に投入することに相当し、まず低エネルギーで電離する分子、即ち、第一イオン化ポテンシャルの小さい分子の励起が優先的に起こり、次に高いエネルギーが投入された際には既に電離している分子がより高い準位に励起し、プラズマ発生空間中に存在する分子を効率的に電離することは難しい。これに対して、立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下であるパルス電界によれば、空間中に存在する分子に一斉にエネルギーを与えることに相当し、空間中の電離した状態にある分子の絶対数が多くなり、プラズマ密度が高くなることになる。

(4)

特開平11-29873

5

5

【0021】本発明の製造方法は、対向電極が複数組隣接して配置され、該対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置されている装置に於いて行われる。従って、本発明の各小単位の放電プラズマ処理装置は、上記条件を満足すれば、全ての対向電極の固体誘電体の配置が同一である必要はない。放電プラズマが発生する部位は、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体と電極の間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体同士の間の空間である。

【0022】電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面対向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0023】固体誘電体としては、電極の対向面の一方又は双方に設置する。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、且つ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じる。

【0024】固体誘電体としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0025】固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが0.05～4mmであることが好ましい。厚過ぎると、放電プラズマが発生するのに高電圧を要し、薄過ぎると、電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生する。

【0026】又、固体誘電体は、比誘電率が2以上(2.5℃環境下、以下同)であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化物等を挙げることができる。更に、高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固体誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は、特に限定されるものではないが、現実的材料では18,500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、酸化チタン5～50重量%、酸化アルミニウム50～95重量%で混合された金属酸化物皮膜、又は、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物皮膜からなり、その皮膜の厚みが10～1000nmであるものを用いることが好ましい。

【0027】電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決

定されるが、1～50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の距離が小さ過ぎて、基材などを通過させることが難しく、50mmを超えると、均一なグロー放電プラズマを発生させることが困難となる。

【0028】本発明に於いては、上記電極間に印加される電界がパルス化されたものであり、電圧立ち上がり時間が100ns以下、電界強度が1～100kV/cmとなされていることを特徴とする。

【0029】図1にパルス電圧波形の例を示す。波形(A)、(B)はインパルス型、波形(C)は方形波型、波形(D)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加する、いわゆる片波状の波形を用いてもよい。

【0030】本発明に於けるパルス電圧波形は、ここで挙げた波形に限定されないが、パルスの立ち上がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。パルスの立ち上がり時間が100nsを超えると、放電状態がアークに移行し易く不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を期待できなくなる。又、立ち上がり時間は早い方がよいが、常圧でプラズマが発生する程度の大きさの電界強度を有し、且つ、立ち上がり時間が早い電界を発生させる装置には制約があり、現実的には40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは困難である。立ち上がり時間は、50ns～5μsがより好ましい。尚、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間を意味する。

【0031】又、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の100ns以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、例えば、本発明の実施例で使用した電源装置では、立ち上がり時間と立ち下がり時間が同じ時間に設定できる。

【0032】更に、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。

【0033】パルス電界の周波数は、0.5kHz～100kHzであることが好ましい。0.5kHz未満であると、プラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生し易くなる。より好ましくは、1kHz以上であり、このような高周波数のパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0034】又、上記パルス電界に於けるパルス継続時間は、1～1000μsであることが好ましい。1μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000μsを超えると、アーク放電に移行し易くなる。より好ましくは、3μs～200μsである。ここで、一つのパルス継続時間とは、図2中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界に於ける、パルスが

(5)

特開平11-29873

7

連続する時間を言う。図2(a)のような間欠型のパルスでは、パルス継続時間はパルス幅時間と等しいが、図2(b)のような波形のパルスでは、パルス幅時間とは異なり、一連の複数のパルスを含んだ時間を言う。

【0035】更に、放電を安定させるためには、放電時間1ms内に、少なくとも1μs継続するOFF時間を有することが好ましい。

【0036】上記放電は電圧の印加によって行われる。電圧の大きさは適宜決められるが、本発明においては、電極間の電界強度が1~100kV/cmとなる範囲にする。1kV/cm未満であると処理に時間がかかり過ぎ、100kV/cmを超えるとアーク放電が発生し易くなる。又、パルス電圧の印加において、直流を重畳してもよい。

【0037】図3に、このようなパルス電界を印加する際の電源のブロック図を示す。更に、図4に、電源の等価回路図を示す。図4にSWと記されているのはスイッチとして機能する半導体素子である。上記スイッチとして500ns以下のターンオン時間及びターンオフ時間を有する半導体素子を用いることにより、上記のような電界強度が1~100kV/cmであり、且つ、パルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が100μs以下であるような高電圧、且つ、高速のパルス電界を実現することができる。

【0038】以下、図4の等価回路図を参照して、電源の原理を簡単に説明する。+Eは、正極性の直流電圧供給部。-Eは、負極性の直流電圧供給部である。SW1~4は、上記のような高速半導体素子から構成されるスイッチ素子である。D1~4はダイオードを示している。I<sub>1</sub>~I<sub>4</sub>は電流の流れ方向を表している。

【0039】第一に、SW1をONにすると、正極性の負荷が電流I<sub>1</sub>の流れ方向に充電する。次に、SW1がOFFになってから、SW2を瞬時にONにすることにより、充電された電荷が、SW2とD4を通過してI<sub>2</sub>の方向に充電される。また次に、SW2がOFFになってから、SW3をONにすると、負極性の負荷が電流I<sub>3</sub>の流れ方向に充電する。次に、SW3がOFFになってから、SW4を瞬時にONにすることにより、充電された電荷が、SW4とD2を通過してI<sub>4</sub>の方向に充電される。上記一連の操作を繰り返す、図5の出力パルスを得ることができる。表1にこの動作表を示す。

【0040】

【表1】

	①	②	③	④	⑤
SW1	OFF	ON	OFF	OFF	OFF
SW2	OFF	OFF	ON	OFF	OFF
SW3	OFF	OFF	OFF	ON	OFF
SW4	OFF	OFF	OFF	OFF	ON

【0041】この回路の利点は、負荷のインピーダンス

8

が高い場合であっても、充電されている電荷をSW2とD4又はSW4とD2を動作させることによって確実に放電することができる点、及び、高速ターンオンのスイッチ素子であるSW1、SW3を使って高速に充電を行うことができる点にあり、このため、図5のように立ち上がり時間、立ち下がり時間の非常に早いパルス信号を得ることができる。

【0042】上記の方法により得られる放電に於いて、対向電極間の放電電流密度は、0.2~300mA/cm<sup>2</sup>となされていることが好ましい。

【0043】上記放電電流密度とは、放電により電極間に流れる電流値を、放電空間に於ける電流の流れ方向と直交する方向の面積で除した値を言い、電極として平行平板型のものを用いた場合には、その対向面積で上記電流値を除した値に相当する。本発明では電極間にパルス電界を形成するため、パルス状の電流が流れるが、この場合にはそのパルス電流の最大値、つまりピークピーク値を、上記の面積で除した値をいう。

【0044】大気圧近傍の圧力下でのグロー放電では、下記に示すように、放電電流密度がプラズマ密度を反映し、膜厚膜の製造を左右する値であることが、本発明者らの研究により明らかにされており、電極間の放電電流密度を前記した0.2~300mA/cm<sup>2</sup>の範囲とすることにより、均一な放電プラズマを発生して良好な膜厚膜の製造結果を得ることができる。

【0045】本発明に使用される基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイト、ポリエーテルエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック、金属等が挙げられる。基材の形状としては、特に限定されるものではないが、連続して処理を行うので、板状、フィルム状、パイプ状など長尺型の基材に適している。

【0046】本発明に於いて、放電プラズマ発生空間に存在する気体（以下、処理用ガスと呼ぶ）の選択により任意の薄膜の積層が可能である。

【0047】処理用ガスとしては、フッ素含有化合物ガスを用いることによって、基材表面にフッ素含有基を形成させて表面エネルギーを低くし、撥水性表面を得ることができる。

【0048】フッ素元素含有化合物としては、6フッ化プロピレン(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)、8フッ化シクロブタン(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)等のフッ素-炭素化合物が挙げられる。安全上の観点から、有害ガスであるフッ化水素を生成しない6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタンを用いる。

【0049】又、分子内に親水性基と重合性不飽和結合を有するモノマーの雰囲気下で処理を行うことにより、親水性の重合膜を堆積させることもできる。上記親水性

(5)

特開平11-29873

9

基としては、水酸基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、1級若しくは2級又は3級アミノ基、アミド基、4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基等の親水性基等が挙げられる。又、ポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを用いても同様に親水性基を堆積が可能である。

【0050】上記モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、アリルアルコール、アリルアミン、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステルなどが挙げられ、これらの少なくとも1種が使用できる。

【0051】又、処理用ガスとして、金属含有ガスが好適に使用できる。金属としては、例えば、Al、Sb、As、Br、B、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Ga、Ge、Au、In、Ir、Hf、Fe、Pb、Li、Na、Mg、Mn、Hg、Mo、Ni、P、Pt、Po、Rh、Se、Si、S、Ta、Te、Sn、Ti、W、V、Y、Zr、Zn等の金属が挙げられ、該金属を含有するガスとしては、金属有機化合物、金属-ハロゲン化合物、金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、金属アルコキシド等の処理用ガスが挙げられる。

【0052】具体的には、金属がSiである場合を例にとって説明すると、テトラメチルシラン(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)、ジメチルシラン(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、モノメチルシラン(Si(CH<sub>3</sub>)H<sub>3</sub>)等の有機金属化合物；4フッ化珪素(SiF<sub>4</sub>)、4塩化珪素(SiCl<sub>4</sub>)、2塩化珪素(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)等の金属ハロゲン化合物；モノシラン(SiH<sub>4</sub>)、ジシラン(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、トリシラン(Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)等の金属水素化合物；テトラメトキシシラン(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)、テトラエトキシシラン(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)等の金属アルコキシド等が挙げられ、必要に応じて、他の金属を含めこれらの少なくとも1種が使用できる。上記の金属含有ガスに於いて、安全性を考慮して、金属アルコキシドや金属ハロゲン化合物などの高温、大気中で発火、爆発など危険性がないものが好ましく、腐食性、有害ガスの発生点から、金属アルコキシドが好適に使用される。

【0053】上記の金属含有ガスが気体であれば、放電空間にそのまま導入することができるが、液体、固体状であれば、気化装置を経て放電空間に導入すればよい。

【0054】経済性及び安全性の観点から、上記処理用ガス単独の雰囲気よりも、希釈ガスで薄められた雰囲気中で処理を行うことが好ましい。希釈ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素ガス等が挙げられ、これらの少なくとも1種が

10

使用される。又、希釈ガスを用いる場合、処理用ガスの割合は1~10体積%であることが好ましい。

【0055】尚、上述したように、雰囲気ガス(処理用ガス)としては電子を多く有する化合物のほうがプラズマ密度を高め高速処理を行う上で有利である。そのため、アルゴン及び/又は窒素が、入手が容易で、安価であり、処理速度も高速に行える点で好適である。

【0056】図6に本発明の積層膜の連続製造を行う装置の一例を示して、以下、本発明の製造方法を具体的に説明する。図6に示される様に、本発明の装置は、主として、高電圧パルス電源部10、複数の小単位の放電プラズマ処理装置20、21、22、23、巻出ロール80及び引取ロール81から構成され、各小単位の放電プラズマ処理装置20、21、22、23は、それぞれ、上部電極30、31、32、33、下部電極40、41、42、43、処理用ガス供給部50、51、52、53、固体誘電体70、71、72、73、74、75、76、77から構成されている。

【0057】尚、図6の点線部分は、小単位の放電プラズマ処理装置が、複数個配置されていることを示しているが、図6では、説明の都合上、全ての小単位の放電プラズマ処理装置を4個の小単位の放電プラズマ処理装置20、21、22、23で代表させ、上部下部電極、固体誘電体、処理用ガス供給部等はこれに対応させた符号が付してある。又、固体誘電体については、70~73が下部電極40~43に、74~77が上部電極30~33に装着された固体誘電体を示し、対向電極の少なくとも一方に装着されていることが必要である。

【0058】各種の処理用ガス90~93は、隣接した各小単位の放電プラズマ処理装置20~23の対向電極(即ち、30/40、31/41、32/42、33/43)間毎に大気圧近傍の圧力下で、目的に応じて、任意の種類が選択されて導入され、各電極に上述の条件によるパルス化された電界が印加されて、処理用ガスの種類に応じた放電プラズマが発生させられ、これに基材60が接触させられて、各種の薄膜が基材の上に堆積され、多層の積層膜61が形成される。各小単位の放電プラズマ処理装置に導入される処理用ガスの種類は、目的により異なり、同種であっても、異種であっても構わない。

【0059】各組毎の対向電極間に導入する処理用ガスは、公知の方法で導入できるが、基材の表面に均一に且つ効果的に薄膜を形成・堆積させるために、基材の走行方向と逆の方向から大気圧近傍の圧力下で処理用ガスを連続的に基材の走行速度以上のガス速度で接触させるようにすることが好ましい。

【0060】従って、処理用ガス供給部は、基材の走行方向と逆の方向から所望の処理用ガスを連続的に基材の走行速度以上のガス速度で接触させるように配設したガス流発生機構を有している。ガス流発生機構としては、

(7)

特開平11-29873

11

スリットやノズル状のガス供給器によって処理用ガスを吹き出す方法、基材処理面に対向する電極に所望の方向に処理用ガスを供給する孔を設けてこれを吹き出す方法、ポンプ、ブローア、送風機を用いて電極間に供給・循環する方法等が挙げられる。

【0061】具体的に例示すれば、処理用ガス供給部50、51、52、53は、図6に示される様に配置され、処理用ガスが基材の走行方向と逆方向から供給される。又、処理用ガスの供給方法として、図7に示される様に、小単位の放電プラズマ処理装置毎に、処理用ガス90がターボブローア100によって、基材の走行速度以上のガス速度で接触させると同時に循環させる構成にしてもよい。

【0062】本発明に於いて、図6に示されるように、高電圧パルス電源部10は、各小単位の放電プラズマ処理装置の電極に共通に使用されているが、本発明の方法に於いて、放電プラズマを発生させる条件を満足する限り、個々に独立した電源を使用しても何ら構わない。

【0063】

【作用】本発明の積層膜の形成方法は、上述で説明したように、異なる種類のガス組成の雰囲気中、圧力が大気圧近傍になるように制御させた領域を複数箇所設け、この各領域にパルス化された電界を印加して、安定的に高密度プラズマを発生させると同時に、基材をこの各領域に順次連続的に供給して、該基材の表面に各種の薄膜を堆積させて積層膜を形成する方法であるので、上記領域のガスの種類を変えることにより、ガスの種類に対応した各種の特性をもつ複数の薄膜を、同時に高速で連続的に積層させることができる。

【0064】又、本発明の積層膜の形成装置は、上述のように構成されているので、高圧で処理を行うことができ、大型の真空ポンプや大型の減圧容器が不要で、従来のような大型の設備を要しない。従って、基材の供給、基材の変更、ガス組成の変更が自由にでき、各種の積層膜の製造を経済的に行うことができる。

【0065】

【発明の実施の形態】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、以下の実施例では、図4の等価回路図による高電圧パルス電源（ハイデン研究所社製、半導体素子：IXYS社製、型番IXBH40N160-627Gを使用）を用いた。

【0066】実施例1

12

4個の小単位の放電プラズマ処理装置を隣接して有する装置（図6に示す装置の内、点線部分を除いたもの）に於いて、処理用ガス供給部50～53として、スリット状のガス吹き出し口を有するものを用い、積層膜の形成装置とした。尚、小単位の放電プラズマ処理装置の上部電極30～33、下部電極40～43は、共に、幅350×長さ150mmのサイズで、両電極の対向面に固体誘電体70～77として、肉厚1.5mmの酸化アルミニウムを溶射法でコーティングしたものを使用した。

【0067】基材60は、厚み50μm、幅300mmのポリエチレンテレフタレートフィルム（京セラ製ミラート50、接触角70度、以下、PETフィルムと呼ぶ）を使用した。

【0068】上記の積層膜の形成装置に、基材60のPETフィルムを巻出ロール80、巻取ロール81を介して、走行速度：10m/minで、各小単位の放電プラズマ処理装置に導入し、表2に示す諸条件（処理用ガス組成、総流量、電界波形、立ち上がり時間、波高値、周波数、パルス継続時間、放電電流密度）で、放電プラズマで励起した処理用ガスをPETフィルムの片面に接触させて、積層膜を形成した。

【0069】尚、処理用ガスは、処理用ガス供給部50～53から各電極間に、それぞれ、総流量30SLMで導入した。処理用ガス供給部50、52には4体積%のテトライソプロポキシタネート（T：（i-OPr）<sub>4</sub>）を含む窒素ガス、処理用ガス供給部51、53には2体積%のテトラエトキシシラン（S：（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>4</sub>）と2体積%の酸素ガスを含む窒素ガスを使用し、PETフィルムへの積層順に第1層～第4層と数え、第1層と第3層には、酸化チタン（T：O<sub>2</sub>）の薄膜、第2層と第4層には、酸化珪素（S：O<sub>2</sub>）の薄膜を積層して、PETフィルムの4層積層膜を形成した。

【0070】得られた積層膜の各層の屈折率、及び、膜厚をエリブソメーター（消光光学工業所社製、BVA-36VW）を用いて測定し、結果を表2に纏めた。更に、上記PETの4層積層膜の反射率を分光光度計（日立製作所製、U-3000）で測定した所、可視光線平均（波長400～700nm）反射率が、PETフィルム単独が約7%であるのに対し、0.2%であったので、反射防止機能が付与されていることが明らかとなった。

【0071】

【表2】



(3)

特開平11-29873

13

14

	積層する順序	積層膜の種類	処理用ガス	総流量SLM	電界波形	立上時間	放電電圧kV	周波数kHz	パルス継続時間	放電電流密度mA/cm <sup>2</sup>	屈折率	膜厚nm
実施例1	第1層	酸化チタン	a	30	インパルス型	1μs	23	8	100μs	38	2.13	95
	第2層	酸化亜鉛	b	30		1	19	8	100	41	1.44	128
	第3層	酸化チタン	a	30		1	23	8	100	38	2.13	95
	第4層	酸化亜鉛	b	30		1	19	8	100	41	1.44	128
実施例2	第1層	酸化チタン	a	30	インパルス型	1μs	23	8	100μs	38	2.13	95
	第2層	酸化亜鉛	b	30		1	19	8	100	41	1.44	128
	第3層	酸化錫	c	30		1	25	10	100	27	1.67	82
	第4層	酸化亜鉛	b	30		1	19	8	100	41	1.44	128
比較例1	第1層	酸化チタン	d	30	サイン型		23	15		11	1.98	12
	第2層	酸化亜鉛	e	20			19	15		9	1.41	9
	第3層	酸化チタン	d	30			23	15		11	1.98	12
	第4層	酸化亜鉛	e	30			19	15		9	1.41	9

(注) a: 4%Ti (1-OPF), /N<sub>2</sub>  
 b: 2%Si (O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), +2%O<sub>2</sub> /N<sub>2</sub>  
 c: 1%Sn (CH<sub>3</sub>), +4%O<sub>2</sub> /N<sub>2</sub>  
 d: 4%Ti (1-OPF), /He  
 e: 2%Si (O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), +2%O<sub>2</sub> /He

## 【0072】実施例2

第3層の薄膜を酸化錫 (SnO<sub>2</sub>) にするために、処理用ガス供給部52に、1体積%の4-メチル錫 (Sn (CH<sub>3</sub>), ) と4体積%の酸素ガスを含む窒素ガスを導入し、上部電極32と下部電極42の電極間に表2に示す諸条件のパルス化電界を印加して放電プラズマ発生させた以外は、実施例1と同様にして積層膜を製造した。

【0073】得られた第3層目の積層膜の表面抵抗値を測定した所、10<sup>4</sup>Ω/□であり、帯電防止機能と反射防止機能 (反射率: 0.3%) を有した積層膜であった。又、表2に示した様に、第1層の酸化チタン膜、第2層と第4層の酸化亜鉛膜は、実施例1と同じ屈折率、膜厚を有していた。

## 【0074】比較例1

実施例1に使用した連続製造装置の対向電極間に、sin波の連続電界を印加した所、実施例1の処理用ガスのガス雰囲気下では、均一な放電プラズマが発生しなかった。そのため、希釈ガスの窒素ガスをヘリウムガス (He) に変え、このヘリウムガス大気圧雰囲気中で、実施例1と同様にして、積層膜の形成を行った。得られた薄膜は、表面がべたついており、強固な薄膜は得られなかった。得られた積層膜の屈折率、膜厚を表2に示す。

【0075】上述のように、本発明の積層膜の形成方法によれば、比較例に比べ、高密度のプラズマが得られるので、比較例と比べて、膜厚が大きい薄膜が得られており、生成速度も早く、良質の積層膜が形成できる。

## 【0076】

【発明の効果】本発明の積層膜の形成方法は、上述のように構成されているので、大気圧近傍の圧力下で、目的に応じて処理用ガスを選択することにより、基材の表面に高速で且つ連続的に各種の機能を有する薄膜を積層することができる。従って、本発明の方法を用いて、反射

防止膜、光透過透過膜、赤外線反射膜、帯電防止膜、電磁波シールド膜、半導体デバイス材料など各種機能膜の製造に利用できる。

【0077】又、本発明の積層膜の連続製造装置は、従来の様に、減圧系にする必要がないので、大型の排気装置が不要であり、原料や製品の搬入・搬出が容易となるので、生産線業性、生産設備の経済性の点から、極めて有用である。

## 【0078】

【図面の簡単な説明】

【図1】 パルス電界の例を示す電圧波形成図である。

【図2】 パルス継続時間の説明図である。

【図3】 パルス電界を発生させる電源のブロック図である。

【図4】 パルス電界を発生させる電源の等価回路図である。

【図5】 パルス電界の動作表に対応する出力パルス信号の図である。

【図6】 本発明の積層膜の連続製造装置の一例である。

【図7】 小単位の放電プラズマ処理装置に於けるガス流発生機構の一例を示す図である。

【符号の説明】

10 高電圧パルス電源部  
 20, 21, 22, 23 小単位の放電プラズマ処理装置  
 30, 31, 32, 33 上部電極  
 40, 41, 42, 43 下部電極  
 50, 51, 52, 53 処理用ガス供給部  
 60 基材  
 61 積層膜  
 70, 71, 72~77 固体誘電体

(9)

特開平 11-29873

80  
81

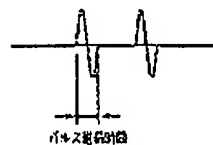
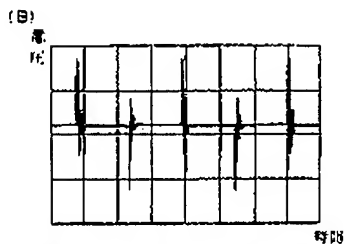
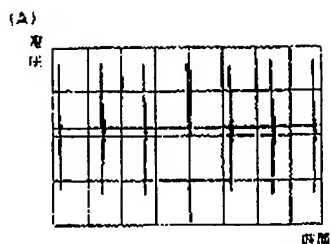
15  
巻出ロール  
引取ロール

\* 90, 91, 92, 93  
\* 100

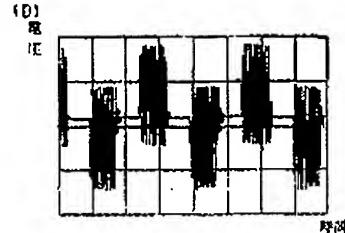
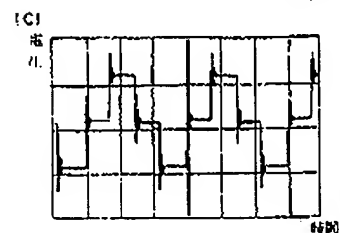
16  
処理用ガス  
ターボブロアー

【図 1】

【図 2】



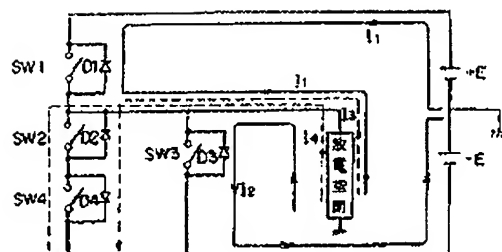
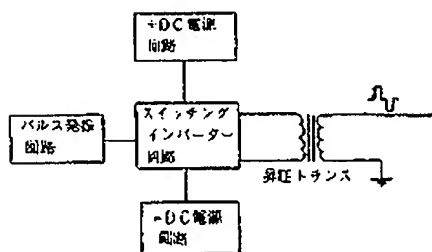
(a)



(b)

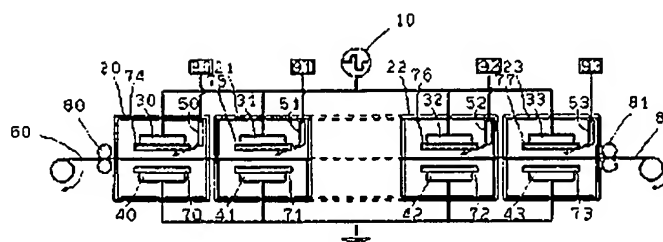
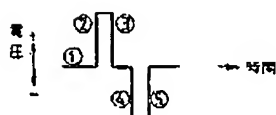
【図 3】

【図 4】



【図 5】

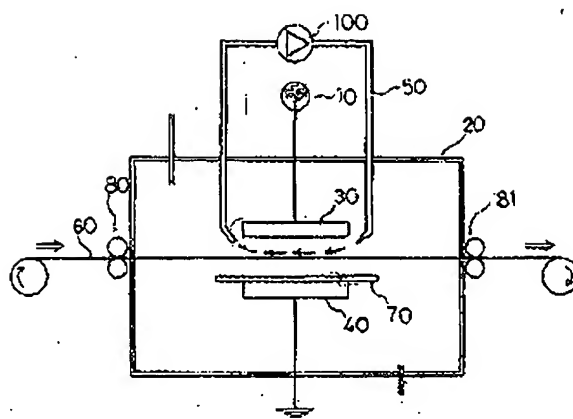
【図 6】



(10)

特開平11-29873

【図7】




---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>  
 // C 0 8 J 7/00  
 H 0 1 L 21/31

識別記号  
 3 0 6

F I  
 C 0 8 J 7/00 3 0 6  
 H 0 1 L 21/31 C  
 D 0 6 M 19/00 G